ＧＣ－ＭＡＳＳを用いた有機化合物の帰属技術の修得

第２技術室　森 田　　俊　夫

1　緒言

質量分析装置（MASS）は試料の分子量を測定する手法であり、核磁気共鳴装置と同様に幅広い分野に利用されている。例えば、有機合成分野では新規化合物の同定、分析分野では、大気、水質の微量汚染物質・廃液混入物質の検出、などである。測定によって試料が破壊され回収が不可能となってしまうが、高い検出感度（試料が微量でも測定可能）を有し、また高精度の測定が行えることから、精密質量測定にも利用され、この結果に基づいて試料の元素組成を求めることが可能である。前回の専門研修では測定技術の修得と解析を行った。[1)]

当大学地域共同研究センターに設置されている質量分析装置を検出器にもつガスクロマトグラフィー（GC-MASS）は試料を適当な溶媒で希釈し、混合物をカラムで分離し、相当するピークの分子量を検出するものである。この機器の試料導入部に熱分解加熱炉が導入されたのを機に、固体状態でも測定が可能となったため、直接導入法の装置組み換えとその測定を試みた。

2　熱分解加熱炉の導入

今回使用した GC-MASS（GCMS-QP5000　SHIMADZU）の概略は図１に示すように、マイクロシリンジから試料溶液を注入する導入部、希釈溶媒、混合物を分離するカラム、及び質量検出部からなる。

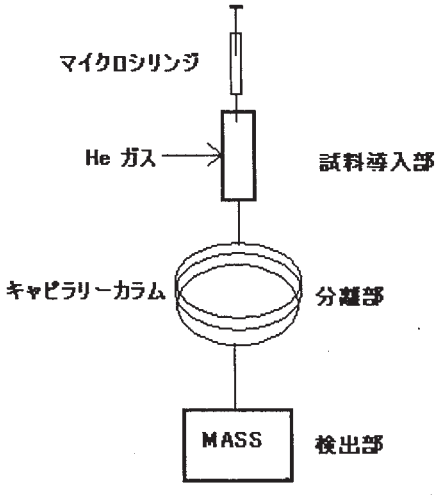


図１

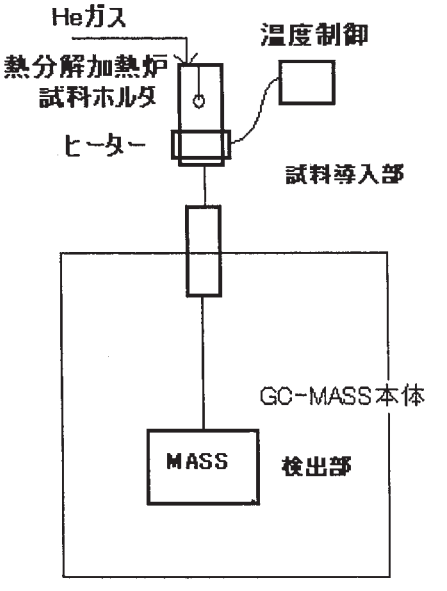


図２

例えば、天然物から抽出した混合物や排水を適当な溶媒で抽出し、測定すると、カラムでいくつかの物質に分離され、ピークごとに検出器で分子量が明らかになる。付属のデータベースを用いると、MASSシグナルのパターンで物質が特定される。

この装置に熱分解加熱炉（ダブルショット・パイロライザー　PY-2020D フロンティア・ラボ製）を取り付け、分離カラムの部分を分離能力のない不活性ステンレスチューブ（UATDM-2.5N フロンティア・ラボ製）に変更した。その構成を図２に示す。試料が導入部で適当な温度で加熱されると、ガス化し直接 MASS 検出部に送られる。この方法は単一の物質の分子量を測定するのに有効であり、有機合成において新規化合物の同定に利用できる。

3　パイロライザーを用いた直接導入 MASS 測定

3－1　試料の充填

試料を載せる専用のエコカップとそれを吊り下げるエコスティックがメーカーから用意されているので、それを利用する。MASS の検出感度が高いため、カップ、及びスティックが前回の測定で試料が残っていたり、手で触ったりするとそのシグナルも出てしまうので、市販されているターボジェットガスライターを用いて十分に高温で焼く必要がある。カップを利用するので、液体、及び固体の両方測定できる。試料を直接カップにいれてもよいが、微量で十分測定が可能であるため、今回は適当な溶媒に溶かし、カップにマイクロシリンジで数滴落とす。その後、ドライヤーの冷風で溶媒を除去した。専用の試料サンプラーに取り付けたものを写真１に示す。

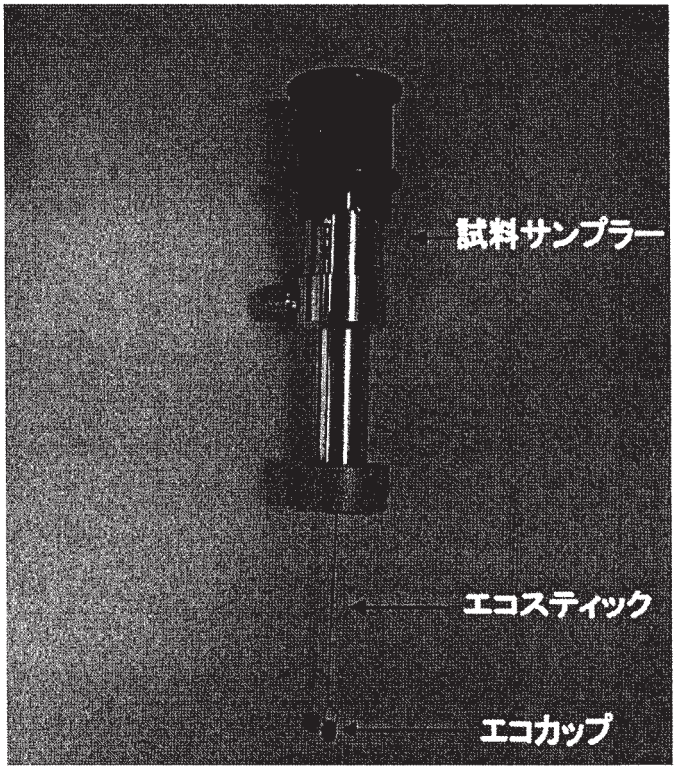
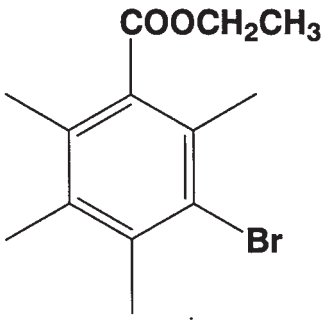


写真１

3－2　測定と結果

試料は式１で示す合成物を用いた。試料サンプラーをパイロライザー本体に取り付けキャリヤーガスを放出しながら、内部をヘリウムガスで置換する。GC-MSS 本体の測定と同時に、パイロライザーの温度制御の昇温（50～150℃、30℃/min）を開始する。100℃で相当するシグナルが現れ、数分程度で測定が終了する。



MW = 285.18

式１

データ処理で得られた結果を図３に示す。横軸は生成したイオンの質量数をそのイオンの電荷数で割った質量電荷比を表す。縦

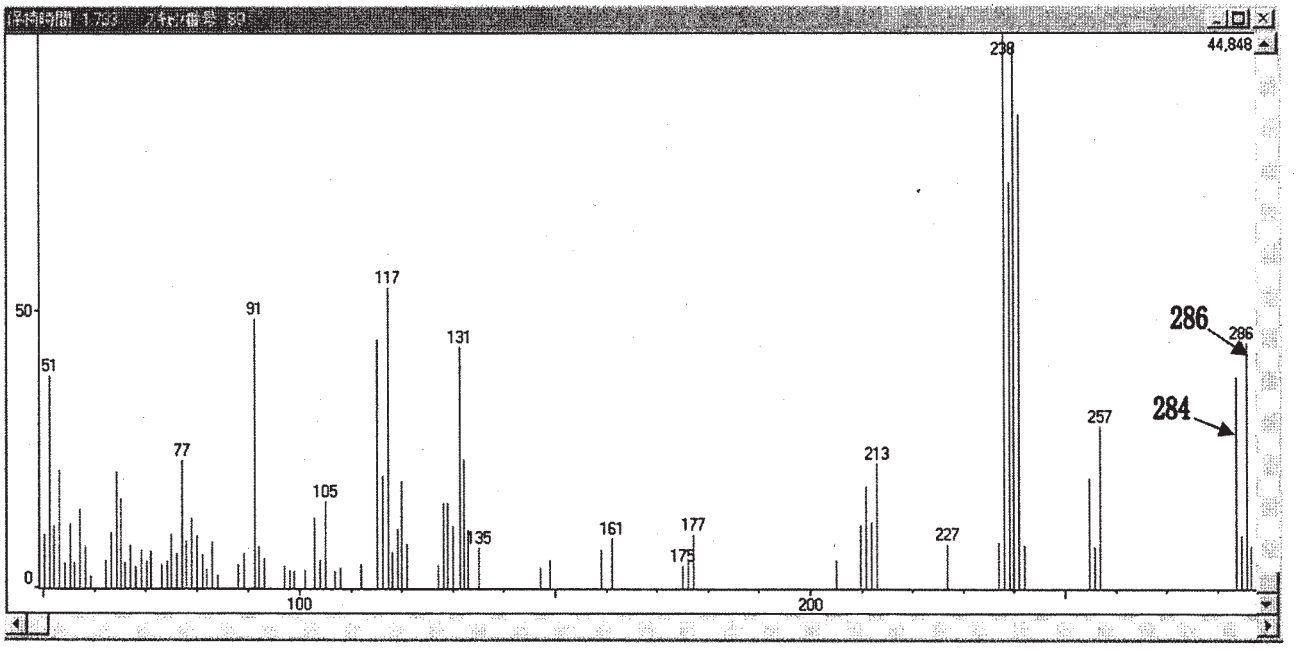


図3

軸はイオン化室で生成したイオンの量、あるいは数を表す。

284、及び286は分子イオンピークと呼ばれ、中性分子から電子が1個とれた$[C_{13}H_{17}O_2Br]^{\cdot +}$に基づく。(Brでは$^{79}Br$：$^{81}Br$が約1：1で天然に存在しているので2本現れる) このように相当する化合物の分子量と一致した。

4　パイロライザーと分離カラムでのMASS測定

前章でパイロライザーを用いた直接導入MASS測定を述べたが、GC-MASS本体に分離カラムを取り付けた状態で測定する方法もある。[2] 今回導入されたパイロライザーはダブルショット方式であるため、天然物、及びポリマーの熱脱着成分、及び熱分解成分の定性、定量分析が可能である。

例えば、フィルムを測定する際、相当する温度による熱脱着を利用し、フィルム中に含まれる添加剤などはカラム分離で最初にその成分を分析する。続けて、高温（500℃前後）によるフィルムの熱分解

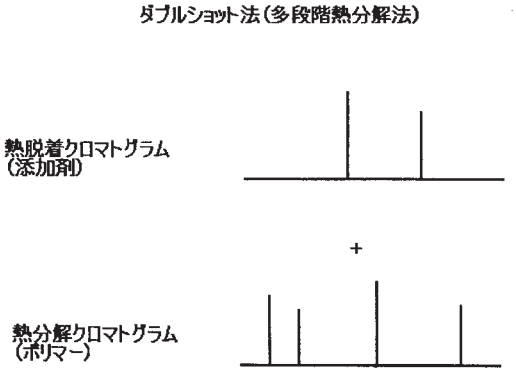


図4

を利用して分解成分（モノマー、ダイマー、トリマーなど）を同時に検出することができる。

5　最後に

今回の研修では既存の GC-MASS に熱分解加熱炉を取り付けることで、熱分解加熱炉－分離カラム－MASS、及び熱分解加熱炉－MASS の 2 種類の測定法が可能となった。後者の方法で、有機化合物の分子量帰属が容易となった。これらの方法を合成化学系の研究室に公開したところ、現在では 5 研究室で利用するようになった。

今回の報告内容は日常研修で行ったものであり、費用は日常研修費をあてました。費用措置をしていただきました関係各位に厚くお礼申し上げます。熱分解装置パイロライザーは工学部材料開発工学科 Mary A. Becker 助教授から提供して頂きました。また、GC-MASS 装置を利用させて頂きました地域共同研究センター関係各位に感謝申し上げます。さらに、派遣先の畠中　稔教授、高橋一朗助教授、及び吉見泰治助手に日常研修の機会を頂きお礼申し上げます。

参考文献

1)　下村与治、漆崎美智遠、森田俊夫、「技術報告集」、福井大学技術部、p 1 ～6, 2002 年度.

2)　「ダブルショット・パイロライザー取扱説明書」、フロンティア・ラボ株式会社

morita@kozm1.eng.fukui-u.ac.jp